

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172593

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	L C N	7107-4 J		
C 0 8 K 3/34	K E F	7242-4 J		
C 0 8 L 53/02	L L Y	7142-4 J		

審査請求 有 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-329313

(22)出願日 平成4年(1992)12月9日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 笹川 雅弘
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 山本 五郎
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 良流動高衝撃ポリオレフィン組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) MFRが10～60g/分のポリオレフィン系樹脂(60～97重量部)

(b) MFRが15～60g/分の水素添加ブロック共重合体(40～3重量部)

(c) 無機充填剤(0～40重量部)

を含み、(a)のMFR/(b)のMFR=0.4～2.5

【効果】 本組成物は、著しく優れた流動加工性と耐衝撃性を有し、ハイスサイクルの射出成形に適し、得られた成形材料は、日用部品から自動車部品等に利用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 230℃・2.16kg荷重下のMFR値が10～60g/10分のポリオレフィン系樹脂60～97重量部、

(b) 少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと共役ジエン化合物部分の不飽和度が20%を越えない程度にまで水素添加された少なくとも1個のオレフィン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなり、ビニル芳香族化合物の含有量が10重量%以上30重量%未満、230℃・2.16kg荷重下のMFR値が15～60g/10分である水素添加ブロック共重合体40～3重量部、

(c) 無機充填剤{(a)+(b)を100として}0～40重量部を含み、(a)と(b)のMFRの比が0.4～2.5であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、著しく優れた流動加工性と衝撃強度、特に低温時に耐衝撃性に優れた特定の水素添加ブロック共重合体を含むポリオレフィン組成物に関し、特にハイサイクル成形に適した素材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン系樹脂は、一般に耐薬品性、機械的特性に優れているため、機械部品、自動車部品から家庭用品、各種容器など広範に使用されている。しかしながら、耐衝撃強度、特に低温時における衝撃強度が不足しており、使用目的が限定されることもある。

【0003】そこで、この問題点を改良する目的でゴム成分をポリオレフィンに添加する提案が数多くなされている。例えば、特公昭42-19935号公報、特公昭46-8585号公報、特公昭46-16429号公報、特公昭47-26369号公報には、ポリオレフィン系樹脂に、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、熱可塑性エラストマーを添加することにより、耐衝撃性や耐ストレスクラッキング性が改良されることが示されている。

【0004】しかし、これらの方法では通常のブロック共重合体を用いているため、耐衝撃性の改良が十分でなく、なお一層の改善が要望されていた。また、ゴム成分を添加する弊害として流動加工性の低下をもたらす傾向がある。最近、成形のハイサイクル化、製品の大型化に伴ない、優れた流動加工性と耐衝撃性を兼ね備えたポリオレフィン組成物の誕生が要望されている。しかし、流動加工性と耐衝撃性は相反する性質であり、両特性を有する組成物はない。

【0005】これらの点を改良する目的で、ゴム成分に水添ジエン系ランダム共重合体を用いた特開平2-158643号公報、特定分子量のブロック共重合体を用い

た特開平3-76744号公報が示されている。しかしながら、このようにして改良された組成物は、実際に必要とされる低温時の耐衝撃性については十分なものではなく、また、流動加工性も低いものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐衝撃性、特に実用的な低温時の耐衝撃性に優れ、かつ射出成形や押出成形に適した優れた流動加工法を有する優れたポリオレフィン組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、エラストマーとポリオレフィン組成物の物性との相関について、鋭意検討を進めた結果、良流動性のポリオレフィン系樹脂に、特定MFRの水素添加ブロック共重合体を混合することにより、耐衝撃性と流動加工性に優れた組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、(a) 230℃・2.16kg荷重下のMFR値が10～60g/10分のポリオレフィン系樹脂60～97重量部、(b) 少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと共役ジエン化合物部分の不飽和度が20%を越えない程度にまで水素添加された少なくとも1個のオレフィン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなり、ビニル芳香族化合物の含有量が10重量%以上30重量%未満、230℃・2.16kg荷重下のMFR値が15～60g/10分である水素添加ブロック共重合体40～3重量部、(c) 無機充填剤{(a)+(b)を100として}0～40重量部を含み、(a)と(b)のMFRの比が0.4～2.5であることを特徴とするポリオレフィン組成物である。

【0009】以下本発明を詳細に説明する。本発明に使用される(a)ポリオレフィン系樹脂は、 α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、4-メチル-1-ペンテン等を重合して得られる樹脂であればいずれでもよいが、なかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、エチレン-プロピレンブロック共重合体またはこれらの混合物が挙げられる。特に好ましいのは、ポリプロピレンである。そして、その230℃、2.16kg荷重下でのMFR値は、10～60g/10分にする必要があり、12～40g/10分がより好ましい。

【0010】本発明に使用される(b)水素添加ブロック共重合体はビニル芳香族化合物を主体とするブロックAと、共役ジエン化合物部分の不飽和度が20%を越えない程度にまで水素添加されたオレフィン化合物を主体とする重合体Bとからなる。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との重量比が100/0～51/49、好ましくは100/0～0～70/30の組成範囲からなる重合体ブロックであり、ビニル芳香族化合物と共役ジ

エン化合物が共重合した場合、このブロックにおける共役ジエン化合物の分布は、ランダム、テーパー（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0011】また、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との重量比が0/100~49/51、好ましくは0/100~30/70の組成範囲からなる重合体ブロックであり、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物が共重合した場合、このブロックにおけるビニル芳香族化合物の分布は、ランダム、テーパー（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。ここで供するビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンやp-ターシャリブチルスチレン等のアルキルスチレン、パラメキシスチレン、ビニルナフタレン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもスチレン、p-メチルスチレンが特に好ましい。また共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ビペリレン、メチルペンタジエン、フェニルブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエンおよび/またはイソプレンが特に好ましい。

【0012】ビニル芳香族化合物の含有量は、10重量%以上30重量%未満である必要があり、15~25重量%の範囲がより好ましい。ビニル芳香族化合物の含有量が30重量%以上の場合、ポリオレフィン組成物の耐衝撃性の改良効果が低くなる。また10重量%未満の場合は、剛性の低下が著しくなる傾向となる。

【0013】共役ジエン部分のマイクロ構造は、水添前のビニル結合量が40~60%である事が好ましく、さらに、40~50%の範囲内にあるのが特に好ましい。ここに、ビニル結合量とは、ブロック共重合体に1,2-結合、3,4-結合及び1,4-結合の結合様式で組込まれている共役ジエン化合物のうち、1,2-結合及び3,4-結合で組込まれているものの割合とする。ビニル結合量が40%未満である、ポリオレフィン組成物にした際、低温における衝撃強度と流動加工性の改良が不十分であり、またそれが60%を越えると、再び低温における衝撃強度が低下の傾向にある。共役ジエン部分のマイクロ構造は、核磁気共鳴装置（NMR）により分析できる。

【0014】本発明の水素添加ブロック共重合体は、230℃・2.16kg荷重下のMFR値が15~60g/10分でなければならない。さらに重要なのは、

(a) ポリオレフィン系樹脂のMFR値との比{(a)のMFR/(b)のMFR}を0.4~2.5とすることであり、0.5~2.0がより好ましい。0.4未

満、あるいは2.5を越えた場合、肝要の耐衝撃性は低下してしまう。

【0015】さらに、水素添加ブロック共重合体は、2種類のMFR成分のものをブレンドしてもよく、1種類を用いた場合よりも、耐衝撃性の改良効果は優れている。しかしこの場合、平均のMFR値{(MFR)_{av}}は、15~60g/10分である必要があり、また高MFR成分(b1)と低MFR成分(b2)との比{(b1)のMFR/(b2)のMFR}が1.5以上10以下であることが好ましい{尚、水素添加ブロック共重合体の平均のMFR値は、次式によって算出する。 $10 \log (MFR)_{av} = X \cdot 10 \log \{(b1) \text{のMFR}\} + (1-X) \cdot 10 \log \{(b2) \text{のMFR}\}$ 、ここで、X:全水添ブロック共重合体中の(b1)成分の割合。また、

(b1)と(b2)は、構造、ビニル芳香族化合物含有量が同一であってもよいし、異なるものであっても、前記の範囲内であれば、かまわない。

【0016】水素添加ブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)で常法により測定できる。数平均分子量は、MFR値をコントロールするひとつの因子であるが、本発明の水添ブロック共重合体の数平均分子量は、30000~100000である。

【0017】また、上記ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状またはこれらの組み合わせなどいづれでもよい。そして、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックあるいは共役ジエンを主体とするブロックのそれぞれは、同一の構造であってもよいし、モノマー成分含有量、それらの分子鎖における分布、ブロックの分子量、マイクロ構造などの各構造が異なるものであってもよい。

【0018】ブロック共重合体の製造法としては、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-14979号公報、特公昭49-36957号公報などに記載された方法が挙げられる。これらは、炭化水素溶剤中でアニオン重合開始剤として有機リチウム化合物等を用い、ビニル化剤としてジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル化合物、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンの如き第3級アミン、必要に応じカップリング剤としてエポキシ化ダイズ油、四塩化ケイ素の如き多官能性化合物を用い、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物をブロック共重合する方法であり、直鎖状、分岐状あるいは放射状の構造を有するブロック共重合体として得られる。本発明においては、いかなる重合法で得られたものであっても、上記のものであれば使用可能である。

【0019】上記のブロック共重合体を、公知の方法、例えば、特公昭42-8704号公報に記載の方法で水添することにより水添ブロック共重合体は得られる。本発明は、共役ジエン部分の80%以上を水素添加させる

必要がある。水素添加の割合が低いと、ポリオレフィン系樹脂との相溶性が不十分で耐衝撃性が低いものとなり、また、混合、成形時の熱劣化を受けやすく好ましくない。水素添加率は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いた機器分析により分析できる。

【0020】本発明で用いる水素添加ブロック共重合体は、不飽和カルボン酸またはその誘導体との付加反応により変性させ、官能基を含有したものでかまわない。変性した水素添加ブロック共重合体は、塗装を必要とする場合に有利である。

【0021】本発明の(c)成分は、無機充填剤であり、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、ガラス繊維、クレー、カーボン繊維等を添加することができる。特にタルクが好ましい。(c)成分を添加することにより、剛性は増加するが、40重量部を越えると耐衝撃性が低下し、好ましくない。

【0022】本発明のポリオレフィン組成物において、その組成は、(a)成分のポリオレフィン系樹脂が60~97重量部、(b)成分の水素添加ブロック共重合体が40~3重量部である。水素添加ブロック共重合体の割合が3重量部未満の場合には、耐衝撃性、特に低温時における耐衝撃性の改善効果がそれほど顕著でなく、また、40重量部を越えると、剛性が低い成形材料となってしまう、実用的でなくなる。

【0023】また、他の添加剤、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、顔料などを添加してもよく、更に本発明の組成物に発泡剤を加えて発泡体とすることも可能である。

【0024】本発明の組成物は、その各成分の組成比に応じて通常の高分子物質の混合に供される装置によって調製できる。それら混合装置としては、例えば、押出機、ミキシングロール、ニーダー等があげられ、特に、本発明では押出機による溶融混合が好ましい。

【0025】本発明のポリオレフィン組成物は、従来からの各種の成形法、例えば射出成形、押出成形等により成形が可能であり、特に、ハイサイクルの射出成形に適用している。

【0026】本発明の組成物は安価であり、かつ上記の通常の成形法で製品が得られ、日用部品、包装材料から自動車内外装品等の自動車部品、例えば大型のパンパー、インスツルメントパネル等まで広範囲に利用できるものであり、産業上の利用価値は極めて大きい。

【0027】

【実施例】本発明をより具体的かつ詳細に説明するために、次に実施例を示すが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0028】尚、実施例及び比較例に示した物性の測定規格、試験法は以下の通りである。

① 流動性(MFR)

JIS K7210に従って測定。(230℃、2.16kg荷重)

② 耐衝撃性(低温)

組成物を射出成形により厚さ3mm、20cm×20cmのシートを成形し、-30℃の状態ホルダーに固定し、これに重さ13.7kgのミサイル型の重りを1.5mの高さより落下(5.4m/sec)させ、シートが脆性破壊するか延性破壊するかを確認した。

10 【0029】

【数1】

$$\text{延性破壊率} = \frac{\text{延性破壊したサンプル数}}{\text{テストサンプル数}} \times 100 (\%)$$

【0030】③ 曲げ弾性率

JIS K7203に従って測定。

【0031】(I) 各成分の作成

(a) 成分：ポリオレフィン樹脂

(a-1) 市販ポリプロピレン：M7300 (MFR=4 (g/10分) 旭化成(社)製)

20 (a-2) 市販ポリプロピレン：M8649 (MFR=14 (g/10分) 旭化成(社)製)

(a-3) 市販ポリプロピレン：M7746 (MFR=30 (g/10分) 旭化成(社)製)

(b) 成分：水素添加ブロック共重合体

(1) n-ブチルリチウムを重合触媒とし、シクロヘキサン液中で、テトラヒドロフランをビニル含有量調節剤として、スチレンとブタジエンをアニオンブロック共重合することにより、表1に示したようなブロック共重合体を合成した。尚、ポリマー構造は、モノマーの仕込み、分子量は、触媒量、ビニル含量はビニル含有量調節剤を変化させることによりコントロールした。

【0032】スチレン含有量は、紫外分光光度計(UV)を、ビニル含量は、核磁気共鳴装置(NMR)を、数平均分子量は、ゲルパーミューションクロマトグラフィーを用いて測定した。

(2) 次に各ブロック共重合体をジ-p-トリシス

(1-シクロペンタジエニル)チタニウムとn-ブチルリチウムを水添触媒として、水素圧5kg/cm²、温度50℃で2時間水素添加を行った。各サンプルの水素添加率(水添率)を表1に示した。ブタジエンブロック部分の二重結合の90%以上は水素添加され、スチレンブロック部分のベンゼン環はほとんど水添されないで残った。

【0033】水素添加率は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて測定した。

【0034】

【表1】

試料 No.	(注1) ポリマー 構造	スチレン 含有量 (%)	ブタジエン 部分のビニ ル含量(%)	数平均 分子量	水添率 (%)	MFR [230℃, 2.16 kg] (g/10分)
b-1	S-B-S-B	18	44	8.0	98	1
b-2	S-B-S-B	18	44	6.2	98	10
b-3	S-B-S-B	18	44	5.3	98	33
b-4	S-B-S-B	18	44	4.0	96	70
b-5	S-B-S	15	42	5.9	95	20
b-6	S-B-S	25	50	4.8	96	50
b-7	S-B-S	32	50	4.0	98	50
b-8	S-B-S	25	30	4.0	99	7

【0035】(注1) S:スチレン重合体ブロック

B:ブタジエン重合体ブロック

(c)成分:無機充填剤

タルク:マイクロエースP-4(日本タルク(社)製)

(II)ポリプロピレン組成物の調製と物性測定

各(a)成分、(b)成分、(c)成分を表2,3に示した割合で加え、30mmの2軸押出機により220℃の温度で熔融混練を行い、ペレット化した。

【0036】得られたペレットを用いてMFRを測定した。

【0037】また、得られたペレットを230℃で射出成形し、シートとテストピース(タンザク片)を作成し、低温(-30℃)での耐衝撃性、曲げ弾性率の物性を測定した。以下の実施例1~10の結果を表2に示した。

【0038】実施例1~6

良流動性のポリプロピレンとMFR比が本発明で規定した水添ブロック共重合体を有する組成物の例であるが、優れた流動性と剛性のみならず、優れた耐衝撃性も有する。

【0039】実施例7~10

MFRの異なる2種類の水添ブロック共重合体を用いて、平均のMFRを本発明の規定の範囲にした例である。

【0040】これらの実施例は、全て本発明の構成に含まれる組成物であり、流動加工性に優れ、かつ低温における耐衝撃性が優れたものである。

【0041】

【表2】

	組 成 物					物 性			
	ポリオレフィン類 系 (a) 成分		水添ブロック共重合体 (b) 成分		無機充填剤 (c) 成分	(a)のMFR ／(b)の MFR	流動性 MFR (g/10分)	耐 衝 撃 性 (-30℃)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)
	種 類	量 (重量%)	種 類	量 (重量%)	量 (重量%)		延性破壊率 (%)		
実施例 1	a-3	80	b-3	20	0	0.9	31	100	9000
実施例 2	a-3	70	b-3	20	0	0.9	32	90	12000
実施例 3	a-3	70	b-5	20	10	1.5	27	80	12000
実施例 4	a-3	70	b-6	20	10	0.6	38	80	12500
実施例 5	a-2	70	b-3	20	10	0.4	20	80	13000
実施例 6	a-2	70	b-5	20	10	0.7	18	80	13000
実施例 7	a-3	70	b-2 b-4	10 10	10	1.1	29	100	12500
実施例 8	a-3	70	b-2 b-6	10 10	10	1.3	26	100	13000
実施例 9	a-3	70	b-5 b-6	10 10	10	0.9	32	100	12500
実施例 10	a-3	70	b-5 b-6	6 14	10	0.8	34	100	12500

【0042】その特性が優れていることは、以下の比較例と比較することにより、一層明らかとなる。以下の比較例1～10の結果を表3に示した。

【0043】比較例1

ポリプロピレン単独の評価であり、低温での耐衝撃性が著しく低いものである。

【0044】比較例2

本発明の実施例1、2と同じ水添ブロック共重合体を用いたが、ブロック共重合の比率が多いために、曲げ弾性率が著しく低下し、実用的でない。

【0045】比較例3～5

ポリプロピレンと水添ブロック共重合体のMFR比が、本発明外の組成物であるが、低温での耐衝撃性が劣って

いる。

【0046】比較例6

スチレン含有量の高い水添ブロック共重合体を用いた組成物であるが、低温での耐衝撃性が劣っている。

【0047】比較例7、8

MFRが本発明外の水添ブロック共重合体を用いた組成物であるが、低温での耐衝撃性が劣っている。

【0048】比較例9、10

流動性の低いポリプロピレンを用いた組成物であるが、流動性と耐衝撃性のバランスが悪い。

【0049】

【表3】

	組 成 物					物 性			
	ポリオレフィン樹脂 (a) 成分		水添ブロック共重合体 (b) 成分		無機充填剤 (c) 成分	(a)のMFR ／(b)の MFR	流動 性	耐 衝 撃 性 (-30℃)	圧縮率 (kg/cm ²)
							MFR (g/10分)	延性破壊率(%)	
	組 成	量(重量%)	種 類	量(重量%)	量(重量%)				
比較例 1	a-3	1 0 0	—	0	0	—	3 0	0	12500
比較例 2	a-3	5 0	b-3	5 0	0	0 . 9	3 2	1 0 0	5000
比較例 3	a-3	7 0	b-1	2 0	1 0	3 0	1 4	0	13000
比較例 4	a-3	7 0	b-2	2 0	1 0	3 . 0	2 2	2 0	12500
比較例 5	a-2	7 0	b-6	2 0	1 0	0 . 3	1 8	2 0	11500
比較例 6	a-3	7 0	b-7	2 0	1 0	0 . 6	3 6	2 0	12000
比較例 7	a-2	7 0	b-8	2 0	1 0	2 . 0	1 2	0	13000
比較例 8	a-3	7 0	b-4	2 0	1 0	0 . 4	4 0	0	11000
比較例 9	a-1	7 0	b-3	2 0	1 0	0 . 1	1 0	2 0	12000
比較例 10	a-1	7 0	b-2	2 0	1 0	1 . 4	6	6 0	12500

【0050】

【発明の効果】本発明は、良流動性のポリオレフィン系樹脂と特定MFRの水素添加ブロック共重合体を含有する組成物であり、著しく優れた流動加工性と耐衝撃性、特に低温時における耐衝撃性を有する。

【0051】また、本発明の組成物は、射出成形、押出

成形等により成形が可能であり、特にハイサイクルの射出成形に適している。得られた製品は、日用部品、包装材料から自動車内外製品等の自動車部品まで広範囲に利用できるものであり、産業上の利用価値は極めて大きい。